

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-233529

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
H01L 21/285  
H01S 3/18

(21)Application number : 09-030204

(71)Applicant : HEWLETT PACKARD CO &lt;HP&gt;

(22)Date of filing : 14.02.1997

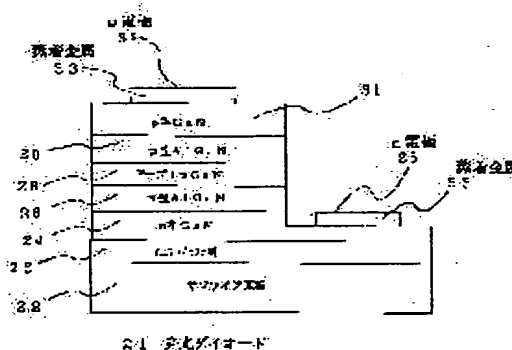
(72)Inventor : YAMADA NORIHIDE  
NAKAGAWA SHIGERU  
YAMAOKA YOSHIFUMI  
TAKEUCHI TETSUYA  
KANEKO KAZU

## (54) NITRIDE SEMICONDUCTOR ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a nitride semiconductor light emitting element, such as the LED, LD, etc., which can be driven with a low voltage and has a high efficiency, high reliability, and long service life by vapor-depositing palladium on a p-type nitride semiconductor layer as an electrode material.

SOLUTION: A light emitting diode 21 is formed by forming an AlN buffer layer 23 on a sapphire substrate 22 and successively depositing an n-type GaN contact layer 24, an n-type AlGaIn clad layer 26, a doped InGaIn layer 28, a p-type AlGaIn clad layer 30, and a p-type GaN contact layer 31 on the buffer layer 23. In addition, after palladium which becomes electrodes is vapor-deposited 33 on the contact layers 24 and 31, the palladium is annealed by spending longer time than the normal time in a nitrogen atmosphere. Therefore, a nitride semiconductor light emitting element having a high efficiency, high reliability, and a long service life can be manufactured.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-233529

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

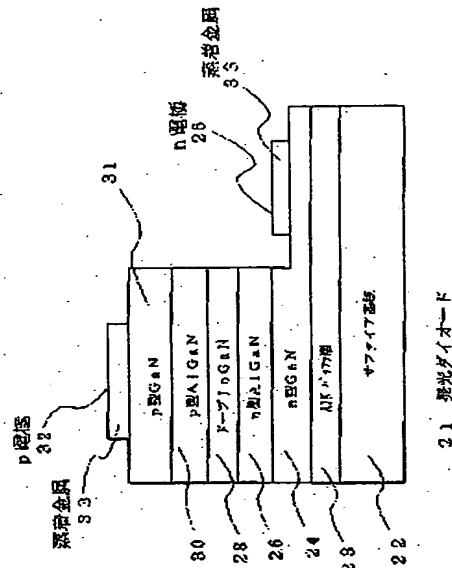
(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	P I	
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	C
			E
21/285	3 0 1	21/285	3 0 1 R
H 0 1 S 3/18		H 0 1 S 3/18	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-30204	(71) 出願人	590000400 ヒューレット・パッカード・カンパニー アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト ハノーバー・ストリート 3000
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月14日	(72) 発明者	山田 範秀 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番2号 ヒューレット・パッカードラボラトリー ズジャパンインク内
		(72) 発明者	中川 茂 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番2号 ヒューレット・パッカードラボラトリー ズジャパンインク内
		(74) 代理人	弁理士 上野 英夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体素子およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】従来は、窒化物半導体を外部と電気的に接続するために、窒化物半導体の最外部に位置するp型窒化物半導体上にNiを蒸着し電極としていた。しかしp型窒化物半導体上の電極は高抵抗であり、また駆動するためのしきい値電圧が高かった。本発明の目的は駆動するための電圧が低く接触抵抗の低い電極の提供およびその製造方法を開示することである。

【解決手段】窒化物半導体の最外部に位置するp型窒化物半導体層の上に生成される低抵抗の電極を提供するために電極の材料としてPdを用い、これをp型窒化物半導体層上に蒸着する。さらに蒸着前のHFによる清浄化、蒸着後のアニーリングにより、電極部分における接触抵抗の低減化の効果をさらに顕著にする。



(2)

特開平10-233529

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化物半導体素子であって、外部との電気的接続を行なうための端子として、前記窒化物半導体素子の最外部に位置するp型窒化物層にPdを蒸着した電極を用いることを特徴とする窒化物半導体素子。

【請求項2】請求項1に記載の窒化物半導体素子であって、前記窒化物半導体がGaN系であることを特徴とする窒化物半導体素子。

【請求項3】請求項1および2に記載の窒化物半導体素子であって、前記Pdの厚さが少なくとも0.1nmの厚さであること特徴とする窒化物半導体素子。

【請求項4】窒化物半導体素子の製造方法において、外部との電気的接続を行なうための端子として、前記窒化物半導体素子の最外部に位置するp型窒化物層にPdを蒸着して電極を生成することを特徴とする窒化物半導体素子製造方法。

【請求項5】請求項4に記載の窒化物半導体素子の製造方法において、前記電極を蒸着した後アニーリングを行なうことを特徴とする窒化物半導体素子製造方法。

【請求項6】請求項5に記載の窒化物半導体素子の製造方法において、前記アニーリングを、450度Cから550度Cの温度範囲において、20分間以上行うことを特徴とする窒化物半導体素子製造方法。

【請求項7】請求項4に記載の窒化物半導体素子の製造方法において、前記Pd電極を蒸着する前に、前記p型窒化物層表面をHFで洗浄化することを特徴とする窒化物半導体素子製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】半導体素子において、外部との電気的接続のための低抵抗電極およびその製造方法。より詳細には、窒化物半導体素子における低抵抗を有する電極およびその製造方法にする。

【0002】

【従来の技術】III-N化合物(III族元素と窒素を含む化合物)半導体(以下窒化物半導体と称する)は半導体レーザー(以下LDと略する)や半導体発光ダイオード(以下LEDと略する)等の半導体発光素子や金属-半導体電界効果トランジスタ(MESFET)を始めとする有益な回路素子に使用するための有望な材料の一つである。特にIII-N化合物半導体の一つであるGaNに基づく半導体材料(GaN系材料と称する)を使った半導体レーザー(GaN系半導体レーザー)は、GaN系材料の禁止帯幅が広いので発光波長が青紫領域にあり、現在の主力である赤色半導体レーザーの発光波長に比較して波長が短く、情報処理機器の読み取り・書き込み処理機能を格段に向上できることが知られている。例えば、西暦2000年ごろの容量15GビットのDVDへの使用なども考えられている。

【0003】上記の特徴が得られるものの、現在のGa

2

N半導体レーザーの寿命は実用レベルの発光強度で極めて短く、寿命の向上が求められている。その原因の中で最も大きなものは、電極となる金属とGaN系材料との接触抵抗が大きいことによる。これはGaN系材料の禁止帯幅が3.4eV等と高いことにより、低抵抗性接触が困難であるためである。図1に一例を示す端面発光型窒化物半導体レーザー1は、サファイア基板2にGaNバッファ層3を堆積しその上にn型GaNコンタクト層4、n型AlGaNクラッド層6、n型GaN光導波路層7、InGa

10 N多重量子井戸層8、p型GaN光導波路層9、p型AlGaNクラッド層10、p型GaNコンタクト層11を順次堆積して形成したものである。n型GaNコンタクト層4とp型GaNコンタクト層11とのそれぞれには、それぞれの電極となるn電極5とp電極12とが形成されている。

【0004】n型GaN(n-GaNとも称する)コンタクト層4とn電極5との接触抵抗は、以下に述べるようになりに小さいが、p型GaN(p-GaNとも称する)コンタクト層11とp電極12との接触抵抗はかなり大きい。たとえば、Au/Ni電極を備えた代表的な素子のp電極-p-GaNコンタクト層間比接触抵抗値は $2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ ほどあり、電極接触面積 $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ の場合でも接触抵抗は $200 \Omega$ 以上となり、0.1Aの駆動電流でも2W以上の電力を消費する。そのため、例えば、25層の量子井戸層を有するInGa

30 N多重量子井戸構造の発光層を有する青紫色半導体レーザーは駆動電圧20V、駆動電流5Aであって、室温では波長417nmでデューティ比0.001のパルス発振が可能ではあるが、連続発振ができない(参照:REF1:「日経エレクトロニクス」1996.9.23(no.671),p.9(日経マイクロヒル社)、以下REF1と称す)。この青紫色半導体レーザーも連続発振ならば100Wとなる。パルス動作のため平均消費電力は0.1Wで済んでいる。

【0005】このような高い接触抵抗は他の有用な応用に置いても寄生抵抗を増加し、消費電力を増し、素子温度を上昇させ半導体素子本来の機能の性能を劣化させ、あるいは寿命を縮める率が多く、この接触抵抗の低減が求められている。抵抗性接触(即ちオーミック接触)は「半導体バルクの抵抗による直列抵抗に比べて無視できるほど小さな接触抵抗を有する金属-半導体接触」と定義され、その性能指数は比接触抵抗:Rcで表わされる。比接触抵抗Rcは金属電極と半導体との隔壁φの増減にたいして指数関数的に増減するのでφを小さくすることがもとめられる。またトンネル電流が支配的な高不純物添加濃度Nの領域では、比抵抗Rcはφ・N<sup>1/3</sup>の項の増減にたいして指数関数的に増減するので濃度Nを増加することも効果がある。

【0006】従来技術の一つでは、p-GaNの不純物濃度を $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から一桁高い値とすることが考えられているが(REF.1)、そうするとアークセバの活性化率が著

(3)

特開平10-233529

3

しく低下したり、結晶性が極端に劣化する問題があり良好な結果は得られていない。

【0007】最近GaNにMgを不純物導入したGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>Mgを高温(800℃)で活性化しホールキャリア濃度を $4-8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ にしたのち金属電極(Au/Ni)を蒸着してアニールすることで $10^{-1} \Omega \text{ cm}^2$ に比接触抵抗を低減したとの報告がある(小林他: p型GaNにNi<sub>1</sub>/Auコンタクト付の電気的特性と界面構造、第42回応用物理学関係連合講演会(1995年春季)、講演番号30a-2H-8, 1995)。しかしこの程度の値では不十分であり、さらなる比接触抵抗低減の要求は依然として強い。もしp-GaNに対するさらに低い比接触抵抗電極が安価で信頼性よく形成できれば、p-GaNのみにとどまらず、多くのp型窒化物半導体素子にもその方法が適用できる可能性がたかくそれらを含む素子の製造に有益である。

【0008】

【発明の解決すべき課題】従来は、窒化物半導体を外部と電氣的に接続するために、窒化物半導体の最外部に位置する、p型窒化物半導体上にニッケル(Ni、以下Niと略する)を蒸着し電極としていた。しかしp型窒化物半導体上の電極は高抵抗であり、また駆動するためのしきい値電圧が高かった。このために発光素子に利用した場合には、所望の光量を放射させるのに、駆動電圧が高くなり、接触抵抗の部分で余分な熱を発生していた。このために放熱装置の設置が必要となり、この熱は発光素子の連続発振の障害、さらにデバイスの信頼性向上および長寿命化の妨けになっていた。本発明の目的は、簡単な方法で低比接触抵抗を有するp型窒化物半導体上の低抵抗電極を実現し、これらの問題を解決する。本発明を窒化物半導体発光素子に適用することにより、低電圧駆動、高効率、高信頼性、および長寿命であるLEDあるいはLD等の窒化物半導体発光素子を提供すること、およびその製造方法を開示することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明では、窒化物半導体の最外部に位置するp型窒化物半導体層の上に生成される低抵抗の電極を提供するために、電極の材料としてパラジウム(Pd、以下Pdと略する)を用い、これをp型窒化物半導体層上に蒸着する。さらに、蒸着前の非酸化水素(HF、以下HFと略する)による洗浄、蒸着後のアニーリングにより、電極部分における接触抵抗の低減化の効果をさらに顕著にする。

【0010】

【実施例】ここでは、窒化物半導体として、Zn、S、Mg等を不純物として含み、Ga<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>、InGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>、AlGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>等に代表されるGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>を主成分とする窒化物半導体をGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>系半導体と呼び、このGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>系半導体を例にとって説明する。Ga<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>系半導体を製造する工程の中で、基板の上にバッファ層、コンタクト層、クラッド

4

層、光導波路層等を堆積する工程、およびコンタクト層にMg等をドーピングする工程については、当業者には周知のことであり、また本発明の課題ではないので説明を割愛する。ここではGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>系半導体の最外部に位置するp型Ga<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>上に外部との低抵抗の電氣的接触を可能にする電極およびその生成方法について説明する。以下説明は第一工程である表面処理、第二工程である電極形成、第三工程であるアニーリングの順に行なう。

【0011】第一工程、表面処理

従来は、半導体表面の洗浄方法としては、GaAs系半導体やIn系半導体では、硫酸系のエッチング剤、あるいはアンモニア系のエッチング剤を用いたエッチング方法が知られている。しかし、これらのエッチング剤はIII族窒素系半導体に適用しても、反応性に乏しいため表面を洗浄することは効果的でない。従って、いかにして表面浄化法を確立するかがGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>系発光素子の高性能化において重要な課題の一つであった。図2はp型Ga<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>を上層部に露出させた状態のLEDウエーハの断面図を示している。この後これらのGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>コンタクト層の洗浄を行なう。以下に、HFを用いて半導体表面を洗浄する実施例について簡単に示す。

- 1) 沸騰しているトリクロロエチレン溶剤にウエーハを約3分間浸す。
- 2) 約20度Cの王水の中に約5分間浸す。
- 3) 約20度Cの蒸留水で洗浄する。
- 4) 約27度CのHFの中に約10分間浸す。
- 5) 約20度Cの蒸留水で洗浄する。
- 6) 約110度Cの窒素雰囲気中で約15分間乾燥させる。

30 実際には、これらの条件は厳密なものでは無く、ある程度の許容範囲内での実施が可能である。

【0012】第二工程、電極形成

従来は、LEDあるいはLDのp型電極形成のためには、Niを半導体上に蒸着し、その後共晶点以上の温度でアニールする方法がよく用いられてきた。しかしながら、Niを用いた電極では比接触抵抗が高く、これがLED、LDの半導体発光素子の駆動時の電圧が高くなる原因の一つとなっている。

【0013】p型電極としてよく用いられている金属は、Au、Pt、Ni、Ir、Pd等が挙げられる。本実施例では、Pdを選び、これを電子ビーム加熱真空蒸着法(EME: Electron Beam Evaporation)を用いて蒸着し良好な結果を得た。図3にはPd金属を蒸着したLEDウエーハの断面図が示されている。Pdの厚さとしては0.1nm以上の厚さがあればよいが、本実施例では200nmの厚さで行なった。他の代替方法としては、Ptを併用し、Pdを100nmの厚さとして、その上にPtを100nmの厚さで蒸着し電極とすることもできる。この時、蒸着はPdについては2nm/秒、Ptについては0.5nm/秒の割合で行った。

## 【0014】第三工程、アニーリング

従来は、LEDあるいはLDのp型電極形成のためには、電極となるNi（ニッケル）等の金属を半導体上に蒸着し、その後共晶点以上の温度で、比較的短い時間、例えば1～2分アニールする方法がよく用いられてきた。これによって、金属-半導体界面において金属-半導体の合金が形成され、再結晶化した半導体に金属原子が多量にドーパされるので、この効果により安定した抵抗性接合を得ることができると考えられる。アニーリングの時間は、約20分～60分の範囲が好適であり、これより短すぎると充分ではなく、長すぎると効果は落ちていく。その後金属部分にボンディングを行なう（不図示）。

【0015】以上の3つの工程を実施したものと、従来方法で製造したものを比較する。各データは、(1)半導体表面をHFで洗浄した後、Niを蒸着し、従来方法に従い1～2分アニールしたデータと、(1')半導体表面をHFで洗浄した後Pdを蒸着し、約60分アニールしたデータである。比抵抗値で比較した場合：本測定は、p型GaNウエーハ上に蒸着された金属パターンをTLM法（Transmission Line Method）で測定した。

(i) Niの場合、約 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ であるが、(ii) Pdの場合には、約 $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ の結果が得られ、約二桁の改善が得られた。駆動時の電圧で比較した場合：本測定は、図3に示すLEDを発光させるために20mAの電流を流したときの駆動電圧を測定した。これらを比較すると、(1) Niの場合には約4.2Vdcの電圧が必要であったが、(1') Pdの場合には3.39Vdcで駆動することが出来た。

## 【0016】

【発明の効果】窒化物半導体素子の外部との低抵抗の電気的接合を可能にする電極生成に関する本発明の開示により次の様な効果が期待できる。

1) 窒化物半導体素子の効率的駆動が可能  
p型窒化物半導体素子を駆動するためのしきい値電圧、および入力電圧が低減され、入力電力に対する出力の割合としての素子駆動効率が改善される。

2) 窒化物半導体素子の高信頼性化、および高寿命化が可能  
窒化物半導体素子を駆動するときの電極部での接触抵抗の低減により、駆動時に発生する余分な熱が低減でき、半導体素子の信頼性が向上し、寿命が延びる。

3) 窒化物半導体発光素子の高効率化、高信頼性化、高寿命化が可能  
LED、LD等の発光素子に利用したときに、高効率、高信頼性、高寿命の窒化物半導体発光素子の製造が可能。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】端面発光型窒化物半導体レーザの一例の断面図である。

【図2】洗浄前のLEDウエーハの断面図を示す図である。

【図3】Pd蒸着後のLEDウエーハの断面図を示す図である。

## 【符号の説明】

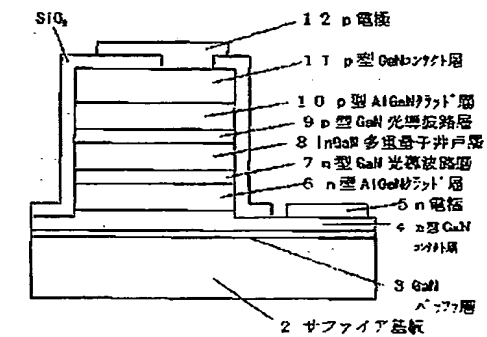
- 1 端面発光型窒化物半導体レーザ
- 2 サファイア基板
- 3 GaNバッファ層
- 4 n型GaNコンタクト層
- 5 n電極
- 6 n型AlGaInクラッド層
- 7 n型GaN光導波路層
- 8 InGaIn多量量子井戸層
- 9 p型GaN光導波路層
- 10 p型AlGaInクラッド層
- 11 p型GaNコンタクト層
- 12 p電極
- 21 発光ダイオード
- 22 サファイア基板
- 23 AlNバッファ層
- 24 n型GaN
- 25 n電極
- 26 n型AlGaIn
- 28 ドープInGaIn
- 30 p型AlGaIn
- 31 p型GaN
- 32 p電極
- 33 蒸着金属

## BEST AVAILABLE COPY

(5)

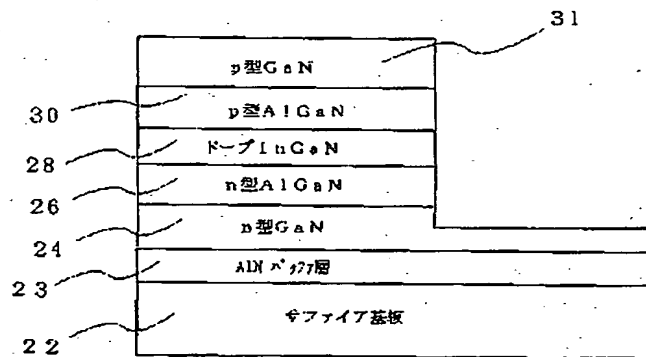
特開平10-233529

【図1】



1 表面発光窒化物半導体レーザ

【図2】



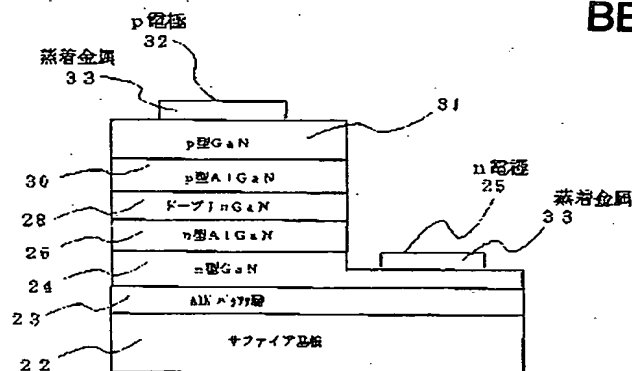
21 発光ダイオード

(5)

特開平10-233529

〔図3〕

BEST AVAILABLE COPY



21 発光ダイオード

フロントページの続き

(72)発明者 山岡 慶文

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番2号  
 ヒューレット・パッカードラボラトリー  
 ズジャパンインク内

(72)発明者 竹内 哲也

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番2号  
 ヒューレット・パッカードラボラトリー  
 ズジャパンインク内

(72)発明者 金子 和

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番2号  
 ヒューレット・パッカードラボラトリー  
 ズジャパンインク内